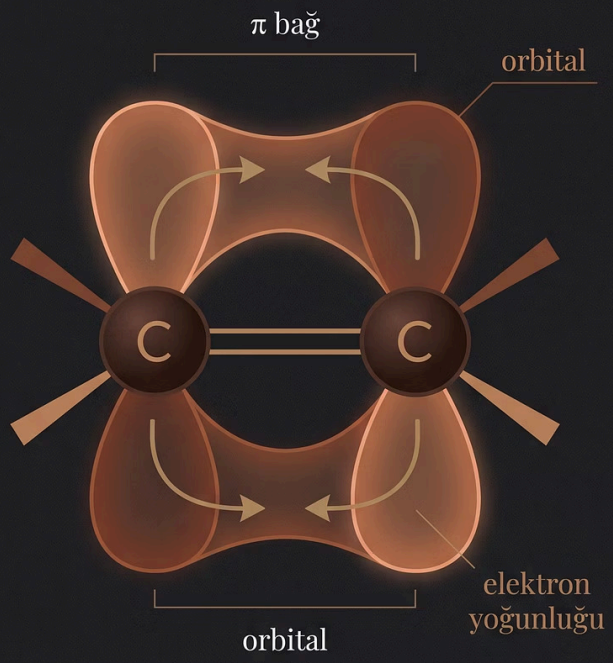
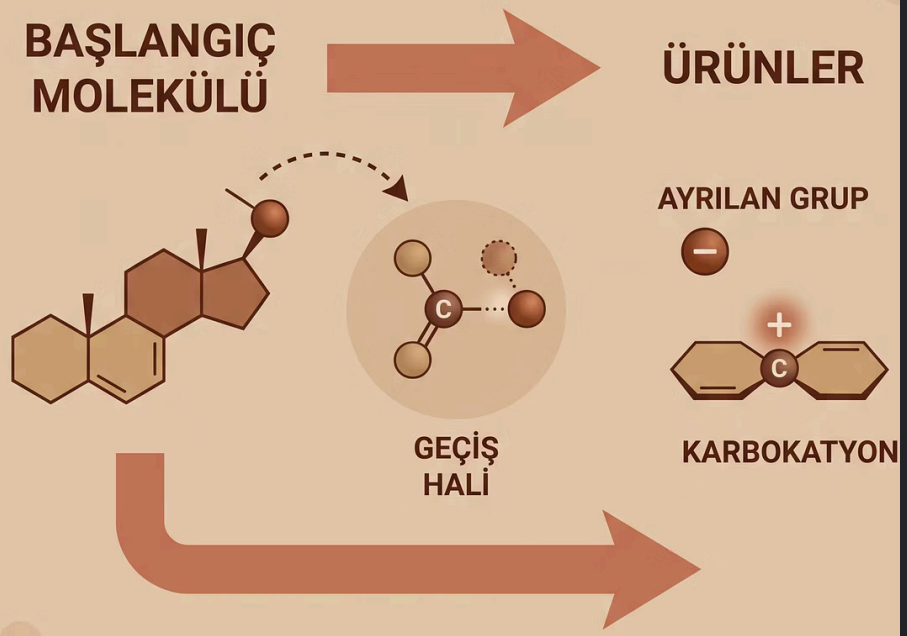


El Mekanizması: Unimoleküler Eliminasyon Reaksiyonları

Ders Sunumu

Teradigma

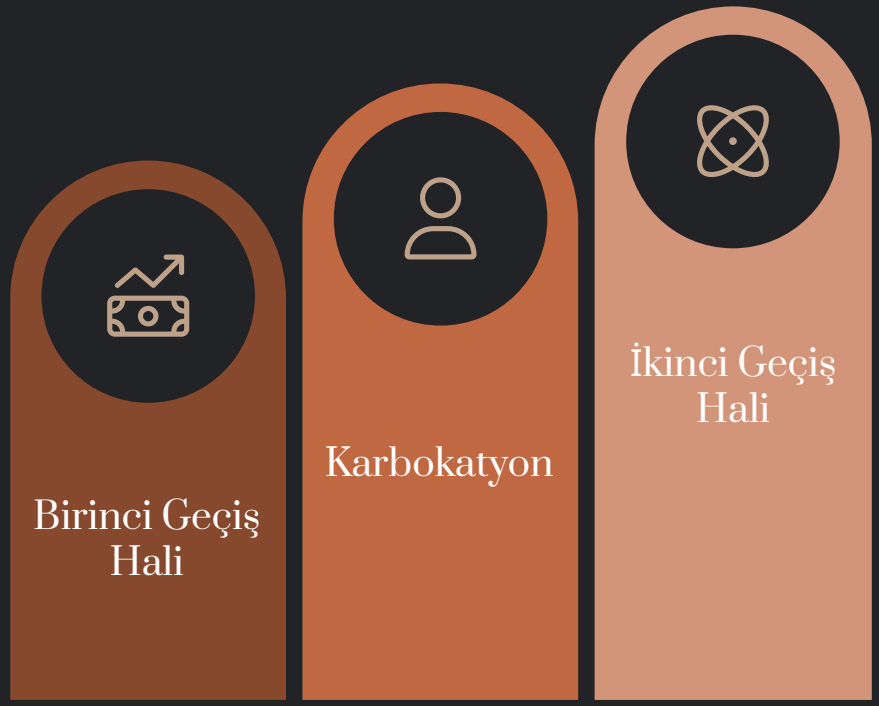


El Nedir?

Eliminasyon reaksiyonları, doymuş bir karbon iskeletinden atom veya grupların ayrılarak doymamış bir yapının — yani bir pi bağının — inşa edildiği süreçlerdir.

Unimoleküler Eliminasyon (E1): Reaksiyon hızının yalnızca tek bir molekülün derişimine bağlı olduğu, yüksek enerjili bir katyonik ara ürün üzerinden ilerleyen iki basamaklı mekanizmadır.

Enerji Profili: İki Basamak, İki Tepe



- **Birinci tepe:** C–LG bağının heterolitik kırılması → karbokatyon oluşumu
- **Yerel minimum:** Karbokatyon ara ürünü (yüksek enerjili, kararsız)
- **İkinci tepe:** Beta-protonun koparılması → pi bağının inşası

E1 reaksiyonunun enerji diyagramında iki belirgin geçiş hali ve bu ikisi arasında bir yerel minimum gözlemlenir.

Birinci Basamak: İyonizasyon

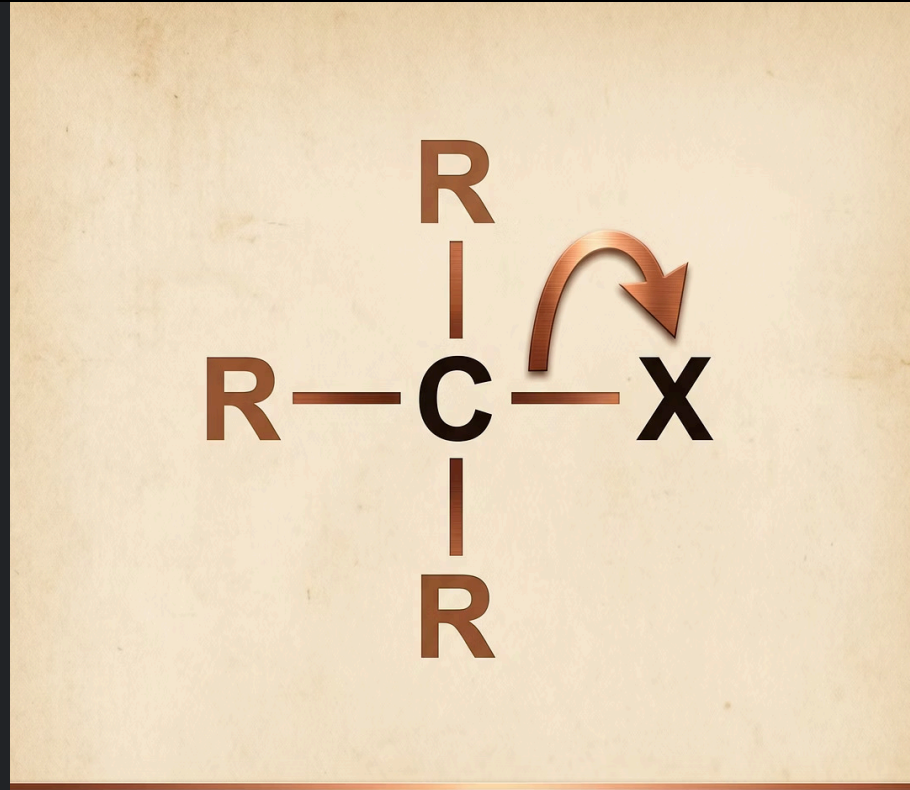
Bu basamak, tüm sürecin **hız belirleyici adımıdır.**

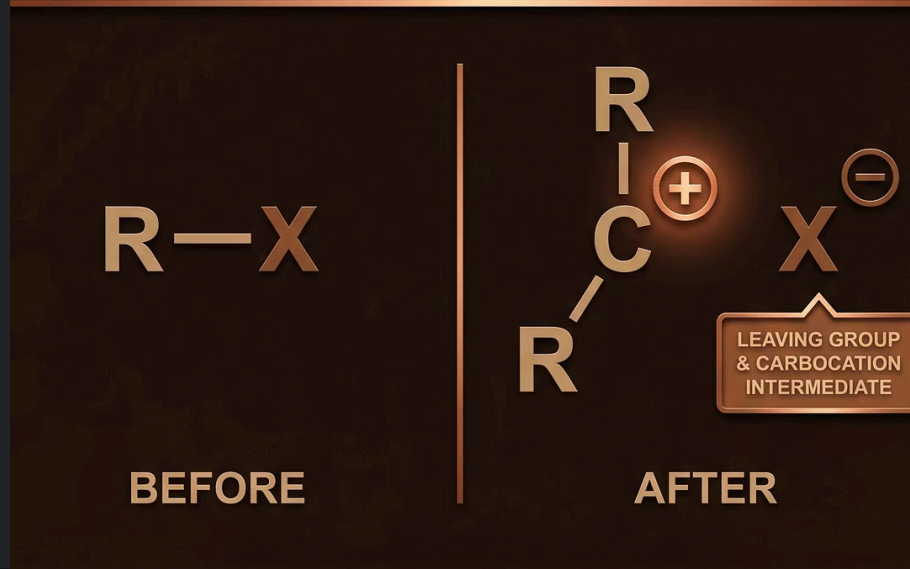
- C–LG bağı heterolitik olarak kırılır; elektron çifti elektronegatif ayrılan grup üzerinde kalır
- Oluşan karbokatyon, elektron eksikliğine sahip yüksek enerjili bir türdür
- Bu endotermik süreç, yüksek bir aktivasyon enerjisi (delta-G‡₁) gerektirir

Hız Denklemi

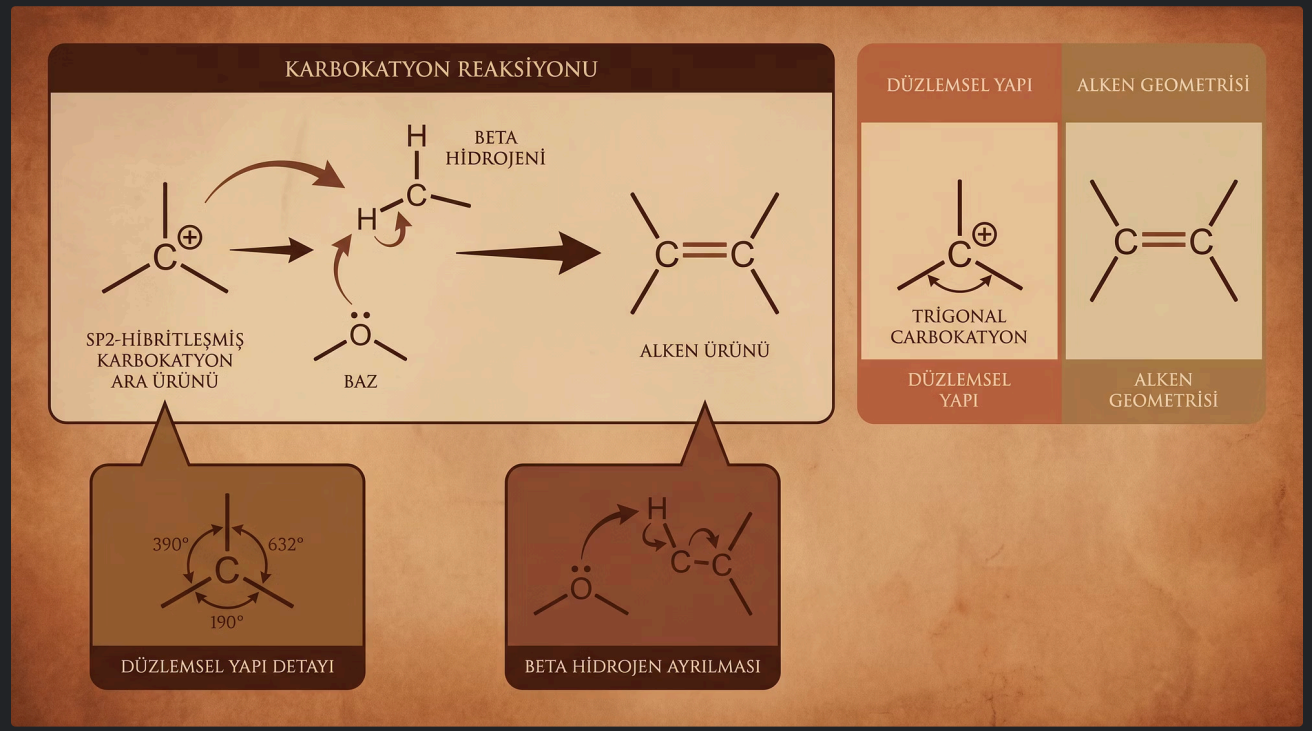
Hız = k[substrat]

Bazın derişimi hız denkleminde yer almaz; iyonizasyon, dış bir baz saldırısından değil, molekülün iç titreşim enerjileri ve çözücü etkileşimlerinden kaynaklanır.





İkinci Basamak: Deprotonasyon ve Pi Bağının İnşası



Karbokatyon ara ürünü sp^2 hibritleşmesine sahip olup düzlemsel bir geometri sergiler.

- Ortamdaki bir baz (çoğunlukla çözücü molekülü), beta-pozisyonundaki bir karbondan proton koparır
- C–H bağındaki elektron çifti iki karbon arasına kayarak pi bağını oluşturur
- Bu adımın aktivasyon enerjisi (delta-$G‡_2$), birinci adıma göre çok daha düşüktür

Karbokatyon Kararlılığı: Temel Kısıt

E1 mekanizmasının gerçekleşebilirliği, oluşan karbokatyonun kararlılığıyla doğrudan bağlantılıdır.

Karbokatyon Türü	Yapı	Kararlılık	E1 Reaktifliği
Tersiyer (3°)	R_3C^+	En Yüksek	Çok Hızlı
Sekonder (2°)	R_2CH^+	Orta	Yavaş/Orta
Primer (1°)	RCH_2^+	Düşük	Nadir
Metil	CH_3^+	Çok Düşük	Gözlenmez

3° Karbokatyon

Üç alkil grubu yük dağılımını maksimize eder — E1 için ideal substrat

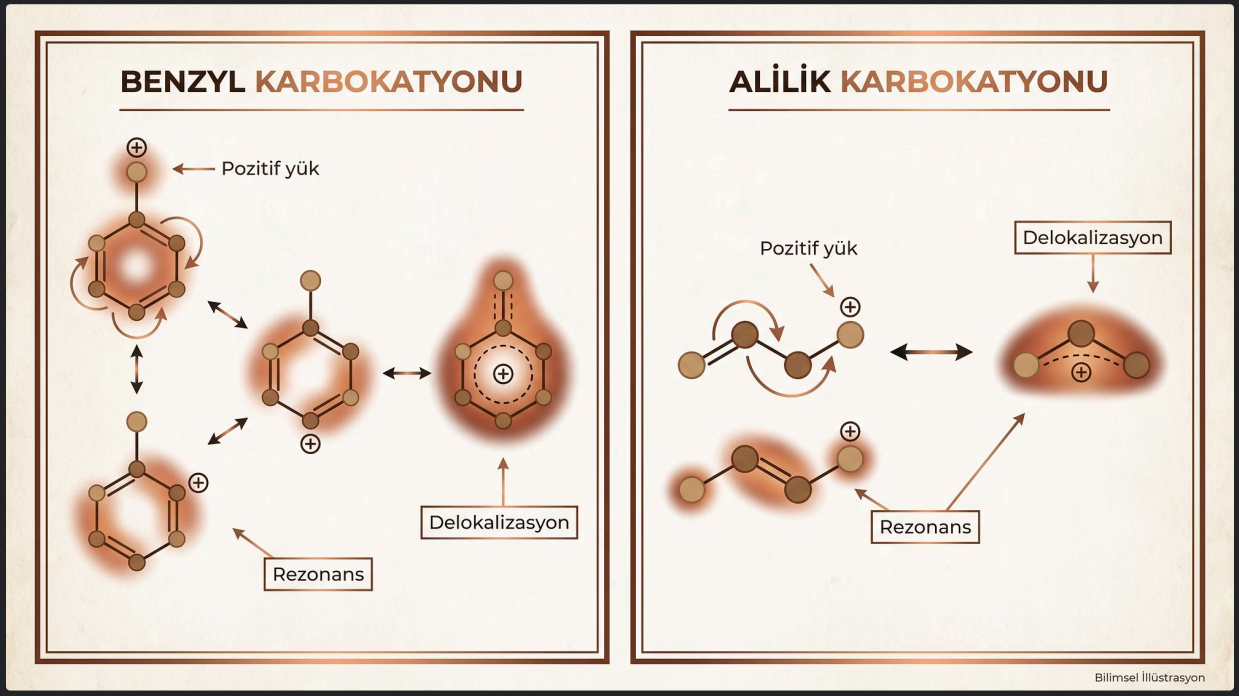
2° Karbokatyon

İki alkil grubu kısmi stabilizasyon sağlar — koşullara bağlı

1° / Metil

Yetersiz stabilizasyon — E1 pratikte gözlemlenmez

İndüktif Etki ve Rezonans



Karbokatyon kararlılığını sağlayan iki temel elektronik mekanizma:

Pozitif İndüktif Etki (+I)

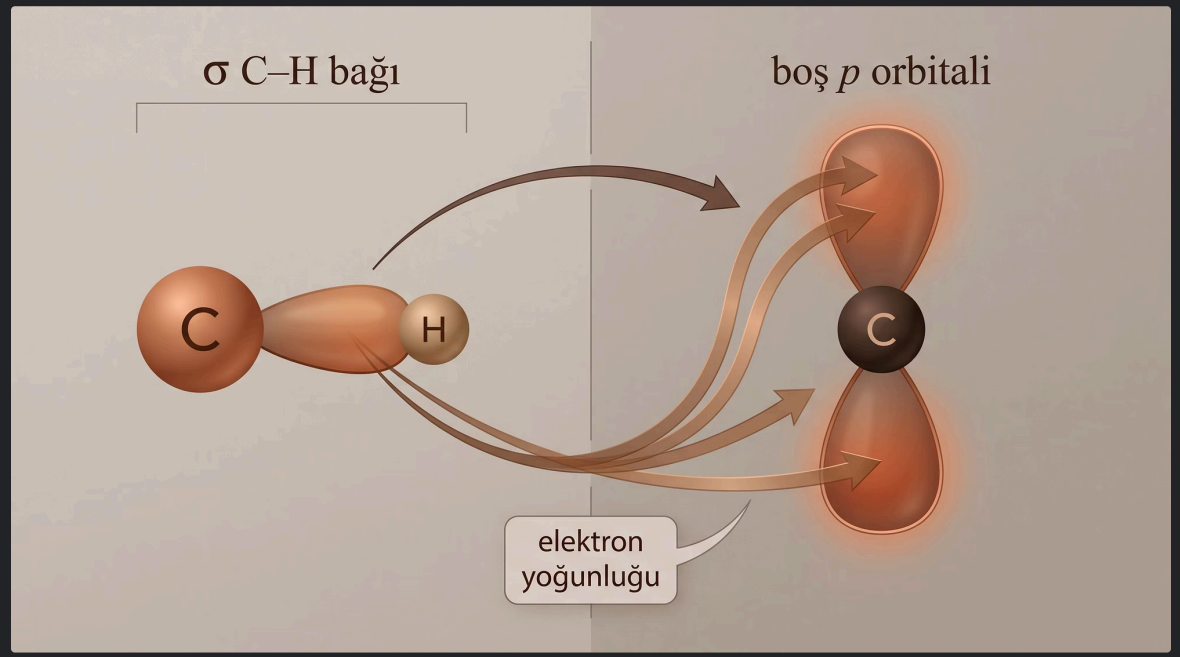
Alkil grupları, sigma bağları üzerinden elektron yoğunluğunu pozitif merkeze iterek yükü dağıtır; bu nedenle 3° karbokatyonlar en kararlı olanlardır.

Rezonans

Pozitif yük, pi sistemleri üzerinden delokalize edilir; benzilik ve allilik karbokatyonlar primer olmalarına karşın E1 mekanizması üzerinden reaksiyon verebilir.

Hiperkonjugasyon: Orbital Örtüşmesinin Rolü

Karbokatyon kararlılığının kuantum mekaniksel temeli hiperkonjugasyondur.



1 Orbital Örtüşmesi

Pozitif yüklü karbonun boş p-orbitali ile komşu karbondaki C–H (ya da C–C) bağının dolu sigma-orbitali uzayda örtüşür.

2 Enerji Düşüşü

Dolu orbitalden boş orbitale elektron yoğunluğu aktarılır; sistemin toplam enerjisi düşer.

3 Alkil Grubu Sayısı

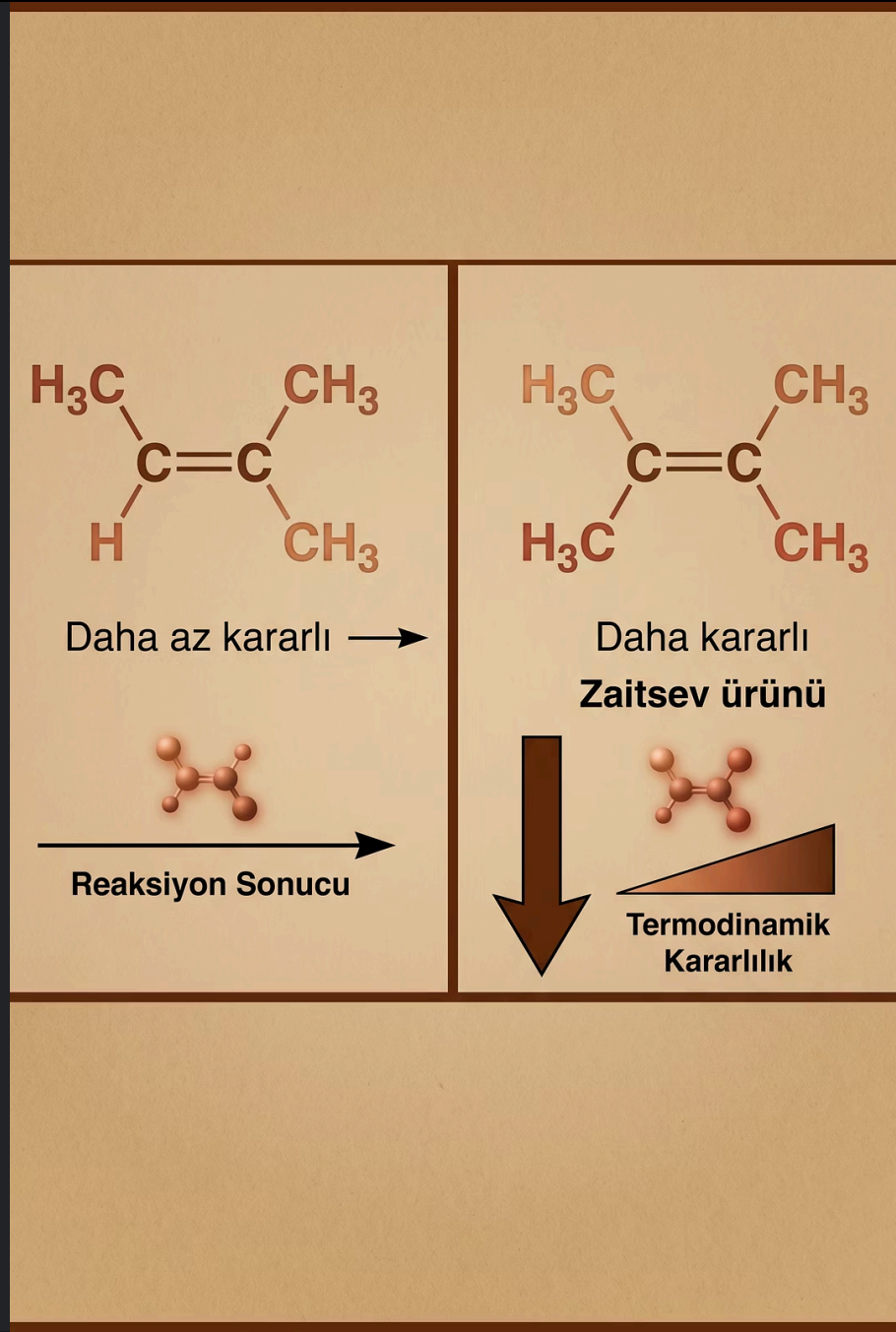
Beta-hidrojen sayısı arttıkça — yani alkil grubu sayısı arttıkça — hiperkonjugasyon daha etkili olur.

Regioselektivite: Zaitsev Kuralı

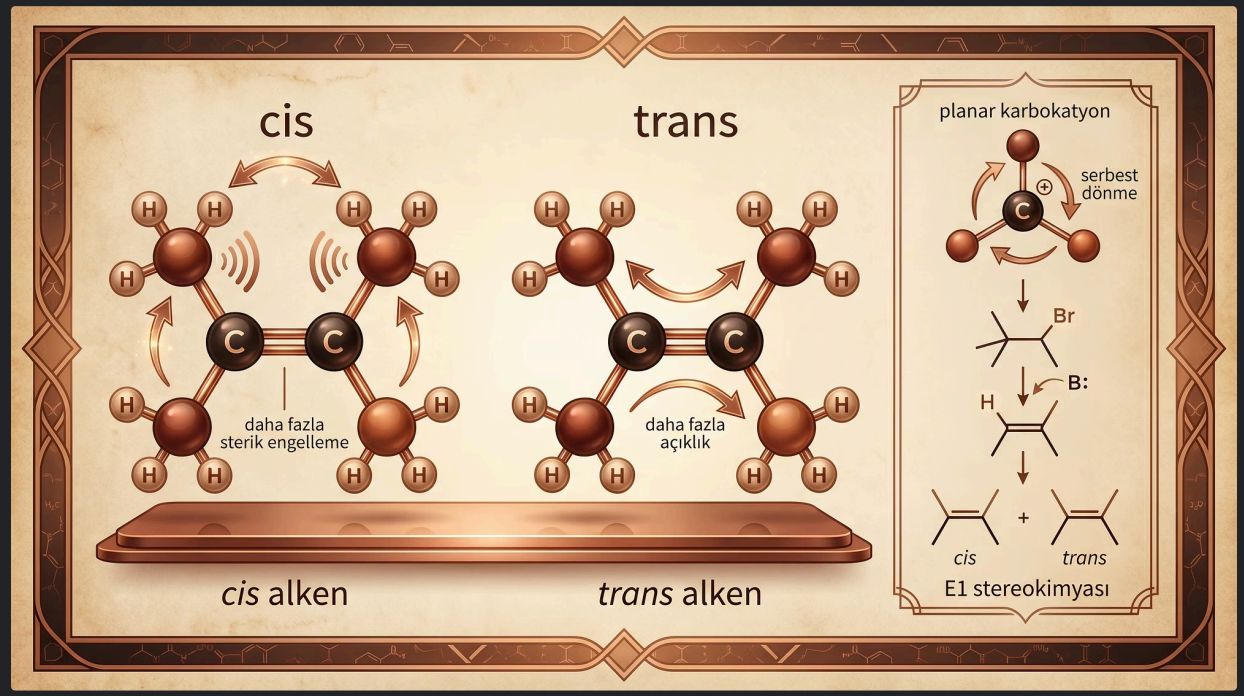
Bir karbokatyonun birden fazla farklı beta-hidrojen taşıması durumunda, farklı alken izomerleri oluşabilir.

Zaitsev Kuralı (1875): Eliminasyon reaksiyonlarında daha fazla sübstitüe olmuş alken ana ürün olarak elde edilir.

Bunun nedeni termodinamiktir: Çift bağ karbonlarına bağlı alkil gruplarının sayısı arttıkça alken kararlılığı artar. E1 reaksiyonu yüksek enerjili bir basamak içerdiğinden ve geçiş hali ürüne benzediğinden, termodinamik kontrol altında yürür ve en kararlı ürünü verir.



Stereoselektivite



⚠ E1 reaksiyonu **stereospesifik değildir:** Başlangıç maddesinin stereokimyası, ürünün stereokimyasını mutlak olarak belirlemez.

- Karbokatyon ara ürünü düzlemseldir; C–C tekli bağı etrafında serbestçe dönebilir
- Bununla birlikte reaksiyon **stereoselektiftir:** trans-alken, cis-alkenden daha fazla oluşur
- Gerekçe: trans izomerinde sterik etkileşimler daha azdır; geçiş hali ürüne benzediğinden sterik gerginliğin en az olduğu yol tercih edilir

E1 ve E2: Karşılaştırmalı Analiz

Özellik	E1	E2
Hız denklemi	k[substrat] — 1. derece	k[substrat][baz] — 2. derece
Mekanizma	İki basamaklı, karbokatyon ara ürünlü	Tek basamaklı (konserted)
Bazın rolü	Hız denkleminde yok	Güçlü baz gerekli
Düzenlenme	Mümkün	Mümkün değil
Stereokimya	Stereoselektif (Zaitsev)	Stereospesifik (anti-periplanar)

İyon Çiftleri: Winstein Şeması

Karbokatyonların çözeltide tamamen serbest türler olduğu varsayımı, Saul Winstein'in çalışmalarıyla gözden geçirilmiştir.

İntim İyon Çifti

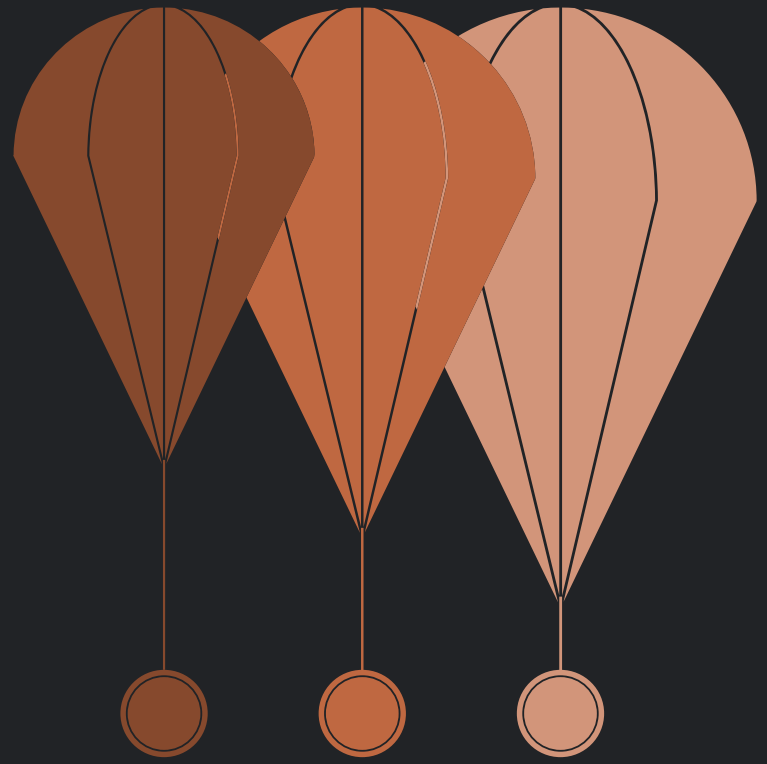
Temaslı, aynı çözücü kafesi

Çözücü ile Ayrılmış

Çözücü molekülleri arada

Serbest İyonlar

Tamamen bağımsız türler

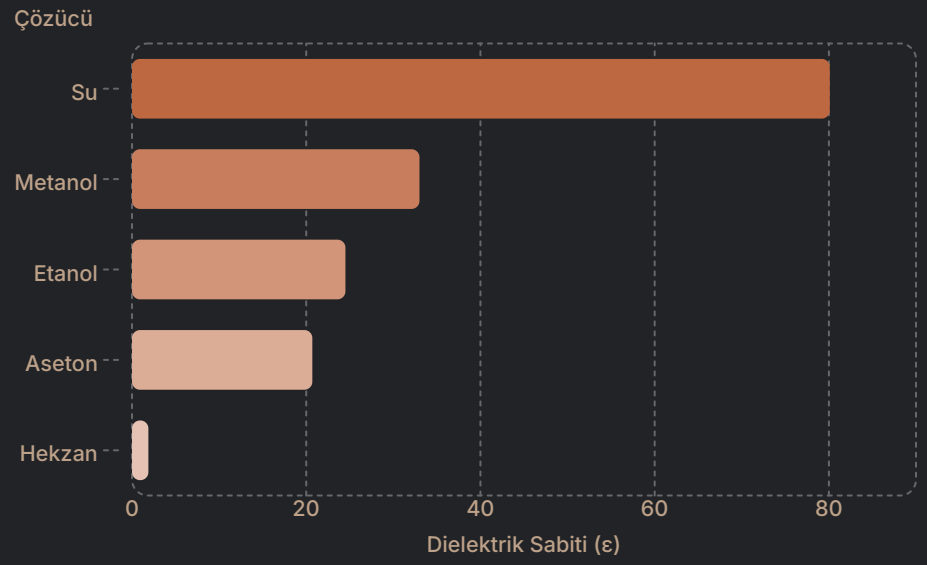


Reaksiyon hızı ve ürün dağılımı, iyonların bu spektrumun hangi noktasında tepkimeye girdiğine bağlı olarak değişir.

Çözücü Etkileri: Polarite ve İyonlaşma

Çözücünün rolü, yalnızca bir ortam sağlamaktan ibaret değildir; reaksiyonun enerjetiğini doğrudan biçimlendirir.

Çözücü	Dielektrik Sabiti (ε)	Türü	E1 Üzerine Etkisi
Su	80.1	Polar Protik	Çok Yüksek
Metanol	33.0	Polar Protik	Yüksek
Etanol	24.5	Polar Protik	Orta/Yüksek
Aseton	20.7	Polar Aprotik	Düşük
Hekzan	1.88	Apolar	Çok Düşük

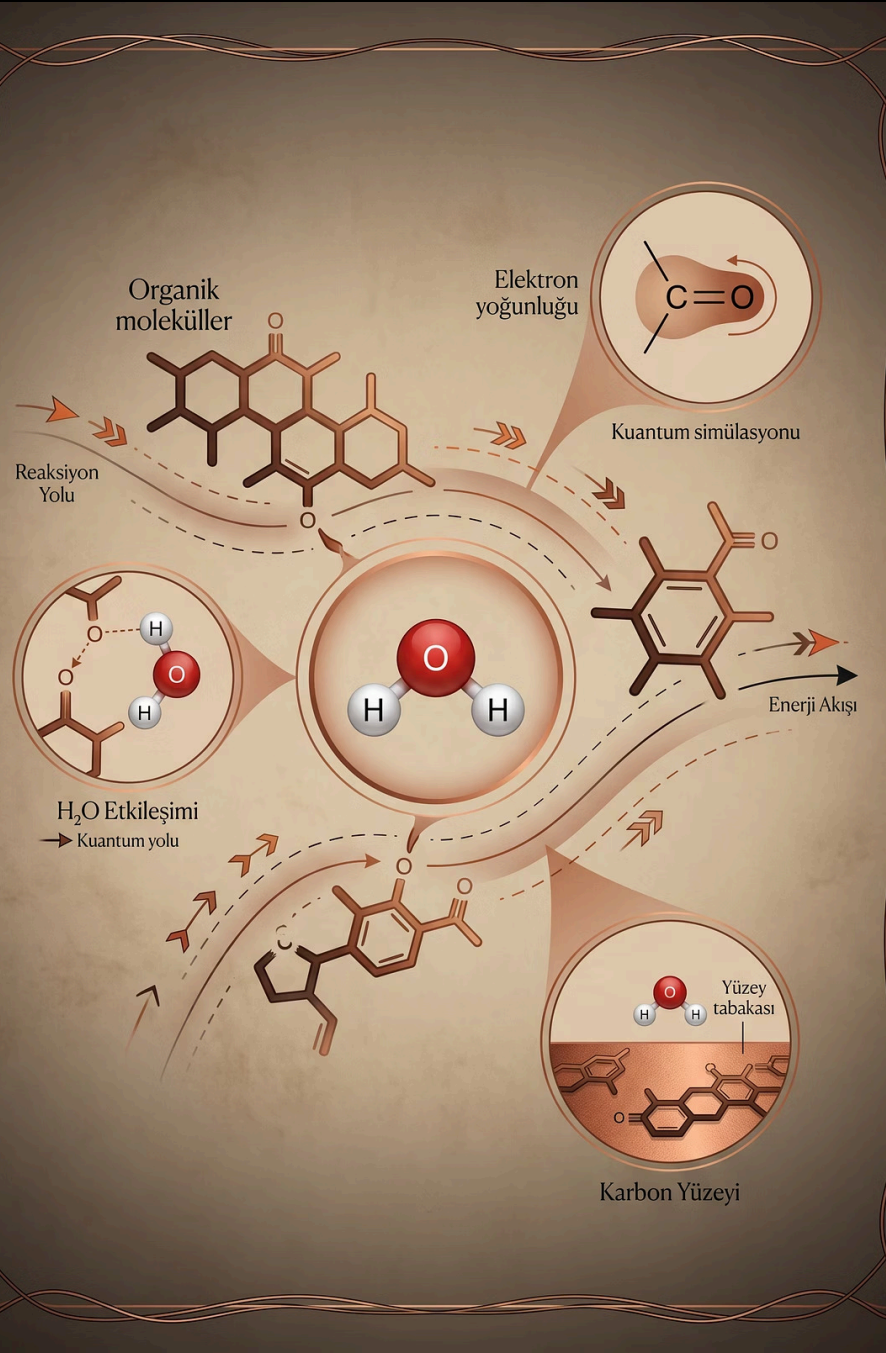


Mikrosolvatasyon: Tek Bir Su Molekülünün Gücü

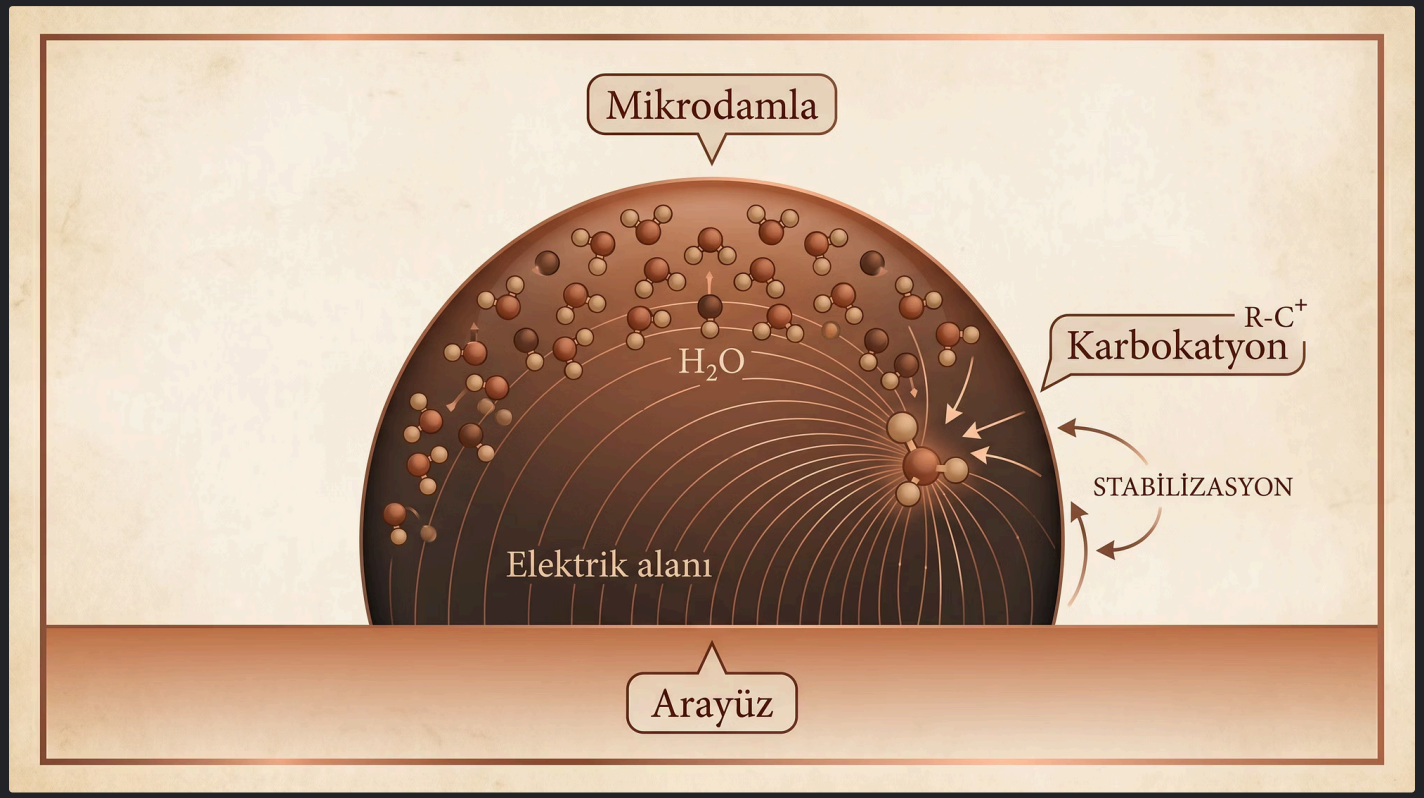
Son dönem simülasyon çalışmaları, ortama eklenen tekil su moleküllerinin dahi mekanizmayı değiştirebildiğini ortaya koymuştur.

Etil bromürün eliminasyonunda, tek bir su molekülünün varlığı reaksiyon yolunu doğrudan eliminasyondan, su molekülünün aracılık ettiği dolaylı yollara kaydırabilmektedir.

> Bir tek molekülün reaksiyon yolunu değiştirebilmesi, bu sistemdeki hassasiyetin boyutunu gösterir. Akılsız atomların bu denli ince ayarlanmış bir tepkimeselliği kendi başlarına nasıl sergileyebildiği, meselenin asıl sorgulanması gereken yönüdür.



Su Mikro-Damlacıklarında Karbokatyon Kararlılığı



JACS 2023

Su içinde karbokatyonların pikosaniyeler mertebesinde ömre sahip olduğu ve anında alkole dönüştüğü kabul edilmekteydi. Ancak:

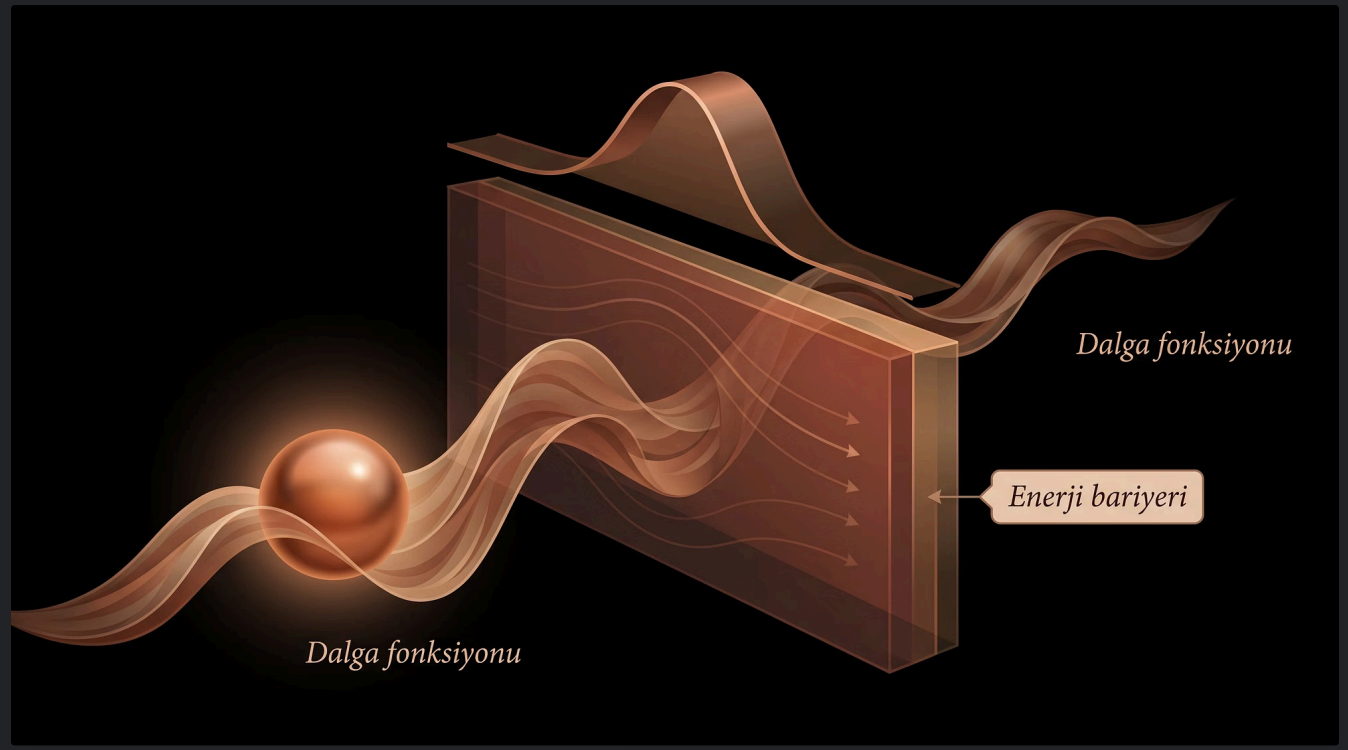
Yüzey Kararlılığı

Su mikro-damlacıklarının **yüzeyinde** oluşturulan karbokatyonların saniyeler mertebesinde kararlı kalabildiği tespit edildi.

Stabilizasyon Mekanizması

Yüzeydeki devasa interfacial electric field'lar ve su moleküllerinin düzenli yapısı karbokatyonu stabilize eder ve nükleofilik saldırıdan korur.

Ağır Atom Tünellemesi



Klasik Arrhenius teorisi, reaksiyonun bir enerji bariyerini **aşmasını** öngörür. Kuantum mekaniği ise bariyerin içinden **tünellenerek** geçilebileceğini söyler.

Moleküler dönüşümler yalnızca termal enerjiyle değil, maddenin dalga doğasından kaynaklanan daha derin fiziksel yasalarla da yönetilmektedir.

Klasik Görüş

Tünelleme etkisinin yalnızca hidrojen için önemli olduğu kabul edilirdi; ancak karbon gibi ağır atomlar için de etkili olduğu kanıtlandı.

Benzazirin Örneği

Benzazirin türevlerinin keteniminlere dönüşümünde, karbon atomunun tünelleme yoluyla bariyeri aştığı ve reaksiyonun klasik tahminlerden çok daha hızlı ilerlediği gözlemlendi.

Biyokimyasal El: Terpen Sentazların Karbokatyon Kaskadı

Terpen sentaz enzimleri (limonen sentaz, taksadien sentaz), geranil difosfat (GPP) veya farnesil difosfat (FPP) başlangıç maddelerini kullanır.

İyonizasyon Başlangıcı

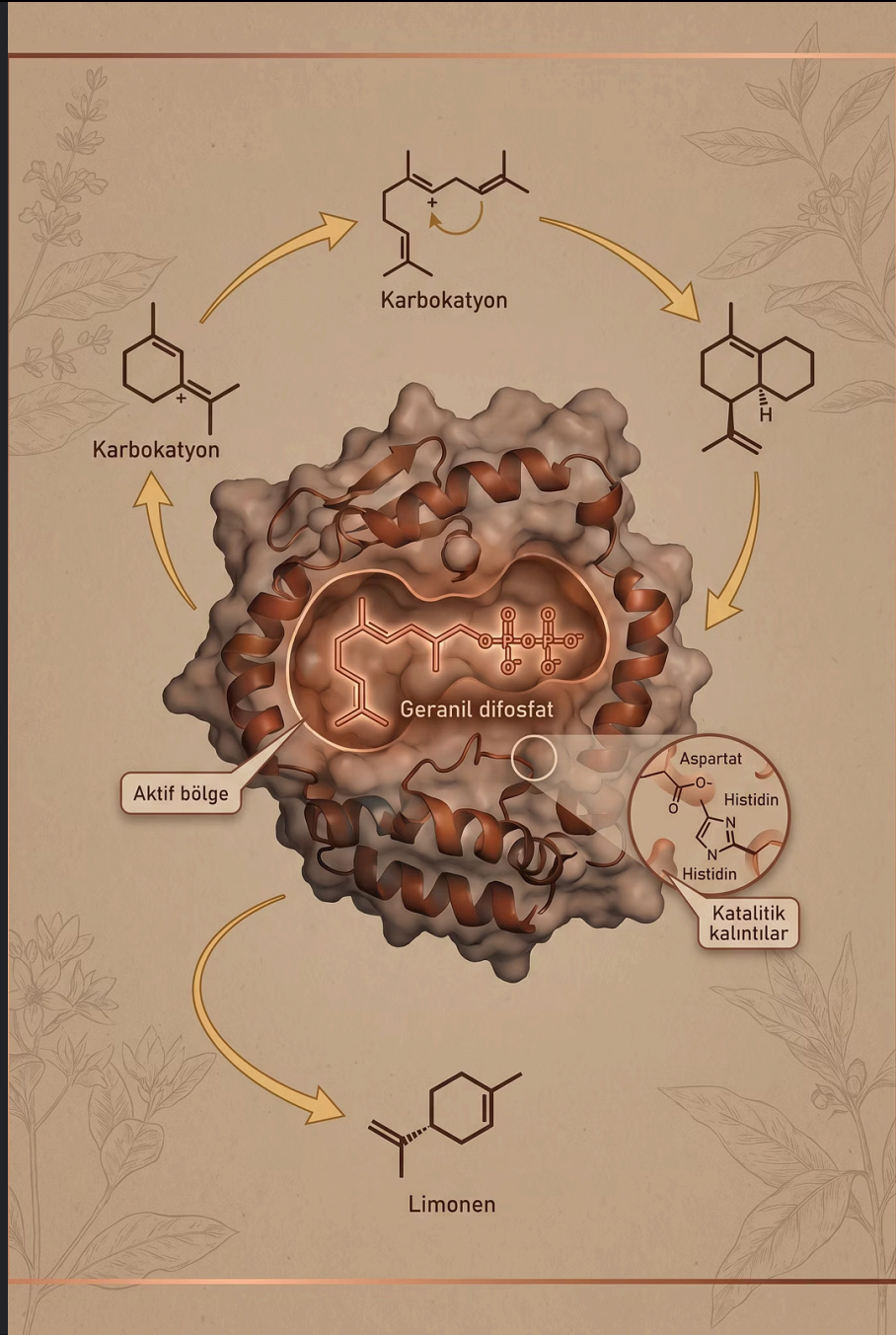
Mg^{2+} yardımıyla difosfat grubunun ayrılması ve bir karbokatyonun oluşturulmasıyla başlar — bu klasik bir E1 başlangıcıdır.

Karbokatyon Kaskadı

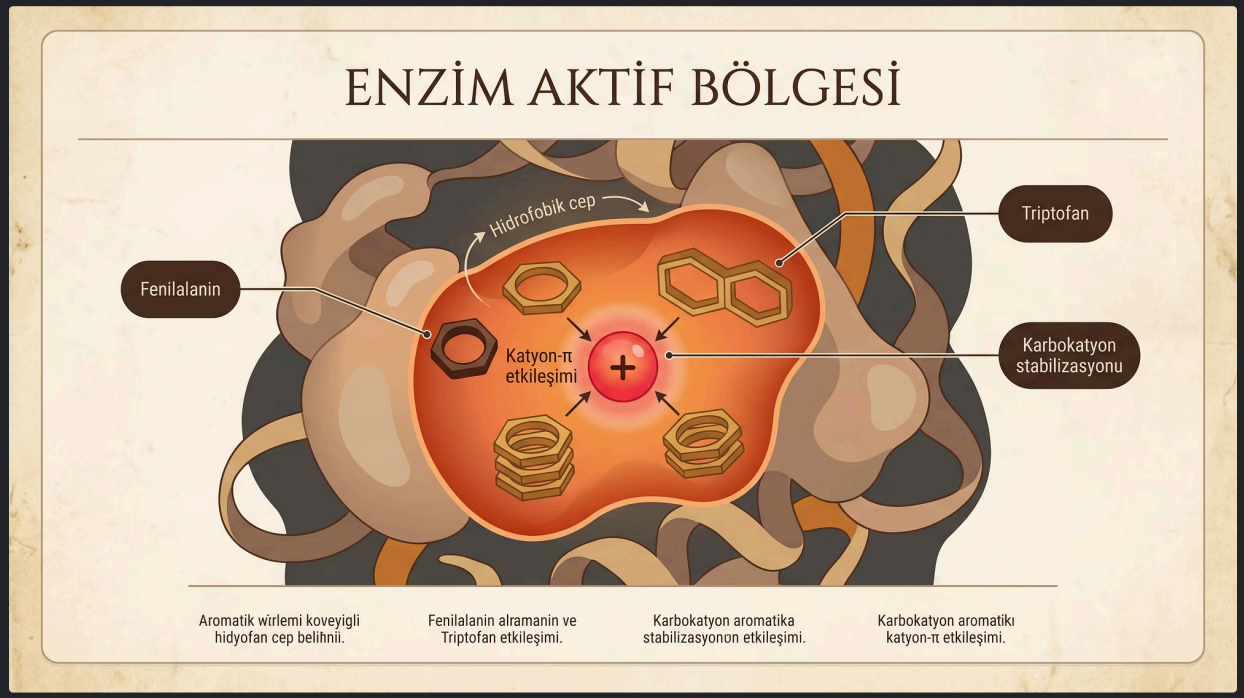
Oluşan karbokatyon enzim tarafından yönlendirilerek halka kapanması, hidrit göçü ve alkil grubu göçü (Wagner-Meerwein düzenlenmesi) gerçekleşir.

Son Adım

Enzimin aktif bölgesindeki bir bazik kalıntı veya su molekülü spesifik bir protonu koparak reaksiyonu sonlandırır ve nihai terpen ürününü serbest bırakır.



Aktif Bölge Mühendisliği: Cation-π Etkileşimleri

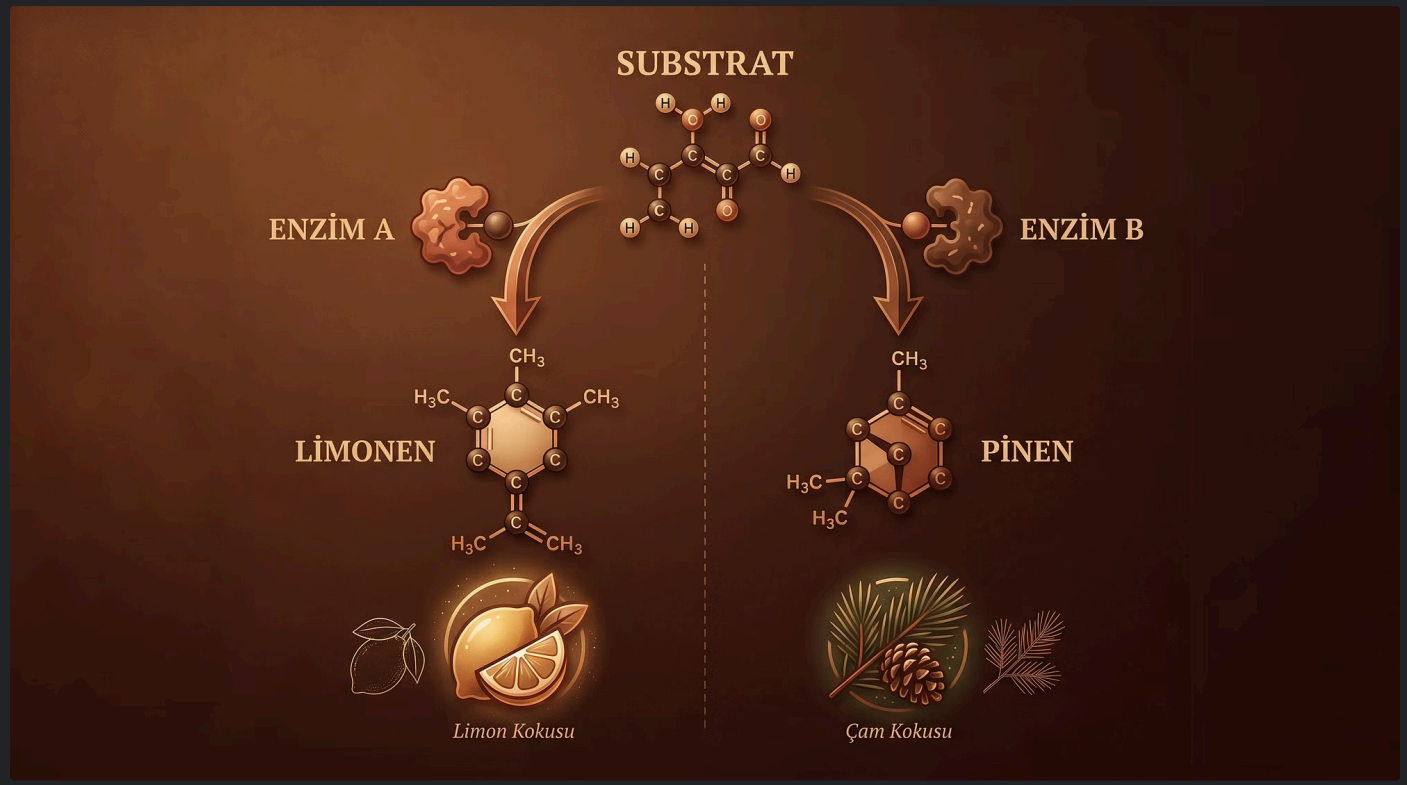


Karbokatyonlar suyla temas ettiklerinde anında reaksiyona girip etkisiz hale gelirler. Terpen sentaz enzimleri bu reaktif ara ürünleri hidrofobik bir cepte izole eder.

- Aktif bölge, fenilalanin, tirozin ve triptofan gibi aromatik amino asitlerle kaplıdır
- Bu amino asitlerin elektronca zengin π-yüzeyleri, pozitif yüklü karbokatyonu stabilize eder
- Karbokatyonun ömrü uzatılır; rastgele reaksiyonlara girmesi engellenerek yalnızca hedeflenen spesifik ürünün oluşması sağlanır

> Terpen sentaz enzimlerindeki bu hidrofobik cep ve cation-π ağı, birbiriyle koordineli çalışmak üzere tasarlanmış bir koruma sistemi görünümündedir.

Limonen mi, Pinen mi? Spesifik Üretim



Aynı substrat (GPP) farklı enzimler tarafından işlendiğinde bambaşka ürünler ortaya çıkar.

Hammadde aynı; ürün farklı. Farkı yaratan, aktif bölgenin üç boyutlu geometrisi ve amino asit diziliminin kodlandığı spesifik yapıdır. Bu durum, maddenin kör tesadüflerle değil, belirli bir gaye ve sanat çerçevesinde şekillendirildiğine işaret eder.

Limonen Sentaz

GPP → limon kokusunu veren molekül

Pinen Sentaz

GPP → çam kokusunu veren molekül

Ontolojik Not: Faili Mefule Verme Yanılgısı

Bilimsel metinlerde sıklıkla karşılaşılan ifadeler, süreçlerin gerçek mahiyetini perdelemektedir.

Yanıltıcı Dil

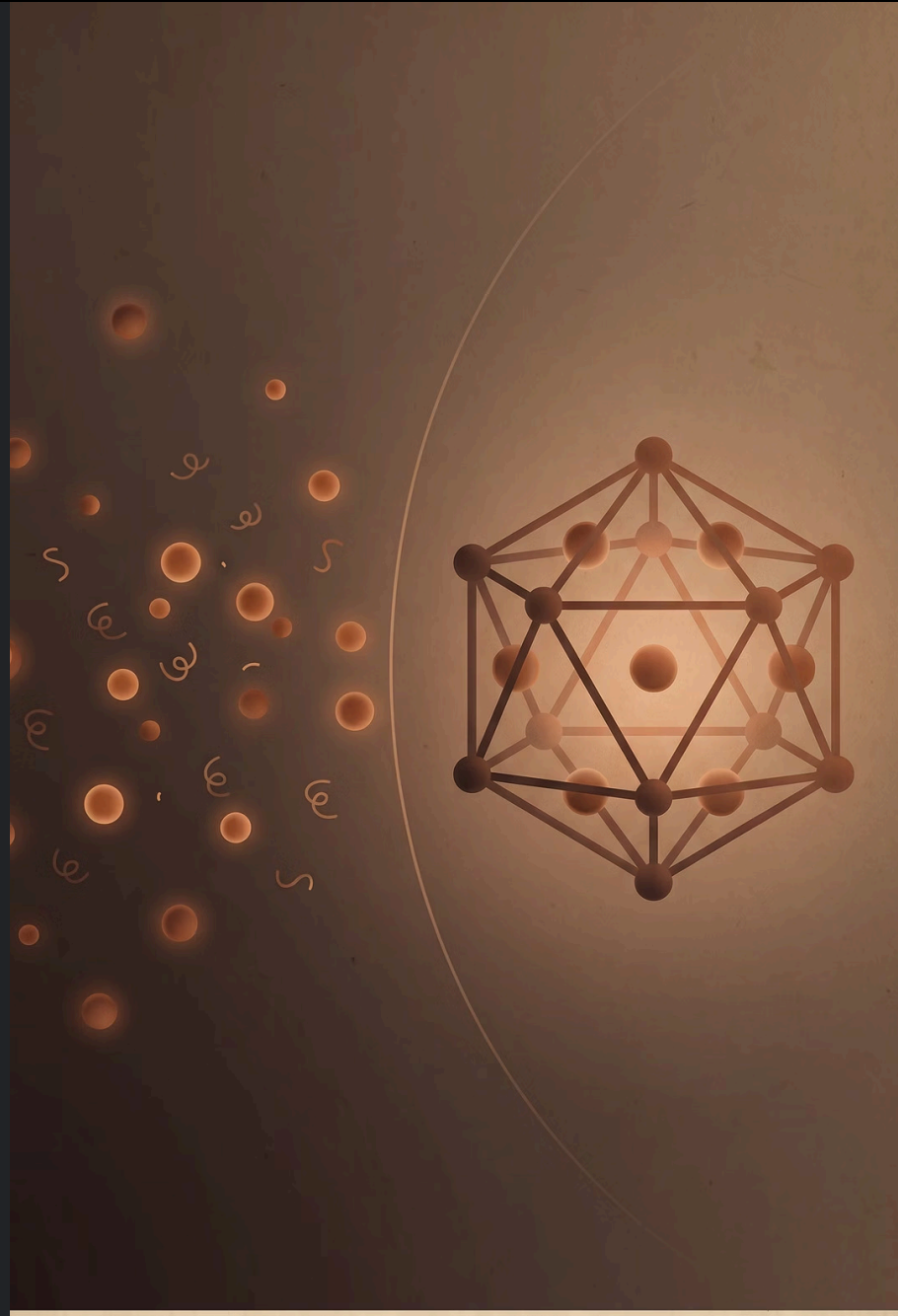
"Atom kararlı hale gelmek **ister**", "doğa en kararlı ürünü **tercih eder**" gibi ifadeler, ancak şuur sahibi bir fail için kullanılabilecek fiilleri şuursuz maddeye atfeder.

Zaitsev Kuralının Gerçek Statüsü

Zaitsev kuralı, gözlemlenen bir düzenliliğin **ifadesi ve isimlendirilmesidir**; işi yapan bir güç ya da fail değildir; kanunlar, madde üzerinde yaptırım gücüne sahip harici varlıklar değil, davranış biçiminin tasviridirler.

Doğru Çerçeve

E1 mekanizmasındaki olaylar, atomların tercihleri değil; onlara içkin kılınmış yasaların zorunlu sonuçlarıdır.



Ontolojik Not: Hammadde ve Sanat Ayrımı

E1 mekanizması, kullanılan malzeme ile ortaya çıkan eser arasındaki derin uçurumu gözler önüne serer.

- Protonlar, elektronlar ve karbon atomları; görme, işitme veya plan yapma yeteneğinden yoksundur
- Ancak bu hammaddelerin belirli koşullar altında girdiği etkileşimler sonucunda; kanser tedavisinde kullanılan Taksol, hücre zarı akışkanlığını düzenleyen kolesterol veya böcekleri çiçeklere yönlendiren koku molekülleri gibi son derece işlevsel yapılar meydana getirilmektedir
- Kararsız ve aciz bir yapı olan karbokatyon, hayati moleküllerin inşasında vazgeçilmez bir araç olarak işe koşulmaktadır — hammadde (karbon) yalnızca bir tuğladır; inşa edilen saray ise o tuğlanın özelliklerini aşan bir eserdir

Sentez: El Mekanizmasının Bütüncül Tablosu

Bu derste işlenen her basamak, birbirini zorunlu kılan ve birbirine zemin hazırlayan bir nizamın parçasıdır.

Kinetik

Hız = k[substrat] — iyonizasyon belirleyici basamaktır

Elektronik

Hiperkonjugasyon ve rezonans, karbokatyon kararlılığını orbital düzeyinde kodlanmış yasalarla sağlar

Termodinamik

Zaitsev kuralı, en kararlı ürünün oluşmasına zemin hazırlar

Biyolojik

Terpen sentazların aktif bölgesi, aynı karbokatyon kimyasını on binlerce farklı molekülü üretmek üzere yeniden programlar

Kuantum

Tünelleme ve mikro-damlacık bulguları, maddenin davranışındaki hassasiyetin klasik teorinin sınırlarını aştığını kanıtlar